



## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> : <b>C07C 253/10</b>	<b>A1</b>	(11) Numéro de publication internationale: <b>WO 96/33969</b> (43) Date de publication internationale: 31 octobre 1996 (31.10.96)
<p>(21) Numéro de la demande internationale: <b>PCT/FR95/00546</b></p> <p>(22) Date de dépôt international: 26 avril 1995 (26.04.95)</p> <p>(71) Déposant: <b>RHONE-POULENC CHIMIE [FR/FR]; 25, quai Paul-Doumer, F-92408 Courbevoie Cédex (FR).</b></p> <p>(72) Inventeurs: <b>HUSER, Marc; 65, rue Anatole-France, F-69100 Villeurbanne (FR). PERRON, Robert; La Pecolière, F-69390 Charly (FR).</b></p> <p>(74) Mandataire: <b>ESSON, Jean-Pierre; Rhône-Poulenc Chimie, Direction de la Propriété Industrielle, C.R.I.T. - Carrières, Boite postale 62, F-69192 Saint-Fons Cédex (FR).</b></p>		<p>(81) Etat désigné: <b>BR.</b></p> <p><b>Publiée</b> <i>Avec rapport de recherche internationale.</i></p>
<p>(54) Title: <b>METHOD OF HYDROCYANATING UNSATURATED NITRILES INTO DINITRILES</b></p> <p>(54) Titre: <b>PROCEDE D'HYDROCYANATION DE NITRILES INSATURES EN DINITRILES</b></p> <p>(57) Abstract</p> <p>The present invention concerns a method of hydrocyanating ethylenically unsaturated dinitriles into saturated dinitriles, in particular hydrocyanating pentene nitriles into adiponitrile, one of the base compounds for the production of polyamide 66. More precisely, the invention concerns a method of hydrocyanating an ethylenically unsaturated aliphatic nitrile by reaction with hydrogen cyanide in the presence of an aqueous solution of a catalyst comprising a transition metal-sulphonated phosphine compound. The invention is characterized in that the solution also contains a co-catalyst comprising at least one Lewis acid.</p> <p>(57) Abrégé</p> <p>La présente invention concerne un procédé d'hydrocyanation de nitriles à insaturation éthylénique en dinitriles saturés, notamment l'hydrocyanation des pentène-nitriles en adiponitrile, l'un des composés de base pour la production du polyamide 66. Elle consiste plus précisément en un procédé d'hydrocyanation d'un nitrile aliphatique à insaturation éthylénique, par réaction avec le cyanure d'hydrogène, en présence d'une solution aqueuse d'un catalyseur comprenant un composé d'un métal de transition et une phosphine sulfonée, caractérisé en ce que ladite solution contient également un cocatalyseur consistant en au moins un acide de Lewis.</p>		

# **UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Arménie	GB	Royaume-Uni	MW	Malawi
AT	Autriche	GE	Géorgie	MX	Mexique
AU	Australie	GN	Guinée	NE	Niger
BB	Barbade	GR	Grèce	NL	Pays-Bas
BE	Belgique	HU	Hongrie	NO	Norvège
BF	Burkina Faso	IE	Irlande	NZ	Nouvelle-Zélande
BG	Bulgarie	IT	Italie	PL	Pologne
BJ	Bénin	JP	Japon	PT	Portugal
BR	Brésil	KE	Kenya	RO	Roumanie
BY	Bélarus	KG	Kirghizistan	RU	Fédération de Russie
CA	Canada	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CF	République centrafricaine	KR	République de Corée	SE	Suède
CG	Congo	KZ	Kazakhstan	SG	Singapour
CH	Suisse	LJ	Liechtenstein	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SK	Slovaquie
CM	Cameroun	LR	Libéria	SN	Sénégal
CN	Chine	LT	Lituanie	SZ	Swaziland
CS	Tchécoslovaquie	LU	Luxembourg	TD	Tchad
CZ	République tchèque	LV	Lettonie	TG	Togo
DE	Allemagne	MC	Monaco	TJ	Tadjikistan
DK	Danemark	MD	République de Moldova	TT	Trinité-et-Tobago
EE	Estonie	MG	Madagascar	UA	Ukraine
ES	Espagne	ML	Mali	UG	Ouganda
FI	Finlande	MN	Mongolie	US	Etats-Unis d'Amérique
FR	France	MR	Mauritanie	UZ	Ouzbékistan
GA	Gabon			VN	Viet Nam

## PROCEDE D'HYDROCYANATION DE NITRILES INSATURES EN DINITRILES

La présente invention concerne un procédé d'hydrocyanation de nitriles à insaturation éthylénique en dinitriles saturés, notamment l'hydrocyanation des pentène-  
5 nitriles en adiponitrile, l'un des composés de base pour la production du polyamide 66.

Le brevet français n° 1 599 761 décrit un procédé de préparation de nitriles par addition d'acide cyanhydrique sur des composés organiques ayant au moins une double liaison éthylénique, en présence d'un catalyseur au nickel et d'un phosphite de triaryle. Cette réaction peut être conduite en présence ou non d'un solvant.

10 Lorsqu'un solvant est utilisé dans ce procédé de l'art antérieur, il s'agit de préférence d'un hydrocarbure, tel que le benzène ou les xylènes ou d'un nitrile tel que l'acétonitrile.

Le catalyseur mis en oeuvre est un complexe organique de nickel, contenant des ligands tels que les phosphines, les arsines, les stilbines, les phosphites, les  
15 arsénites ou les antimonites.

La présence d'un promoteur pour activer le catalyseur, tel qu'un composé du bore ou un sel métallique, généralement un acide de Lewis, est également préconisée dans ledit brevet.

Dans ce procédé, le milieu est entièrement organique et l'un de ses  
20 inconvénients majeurs réside dans la difficulté de séparer, en fin de réaction, les produits de l'hydrocyanation, de la solution catalytique contenant plusieurs constituants (complexe du nickel, phosphite de triaryle, promoteur), en vue notamment du recyclage de cette dernière dans une nouvelle réaction d'hydrocyanation. Une telle séparation est délicate et imparfaite et on constate une perte substantielle de catalyseur, ainsi que la  
25 présence dudit catalyseur dans les produits d'hydrocyanation.

Le brevet FR-A-2 338 253 a proposé de réaliser l'hydrocyanation des composés ayant au moins une insaturation éthylénique, en présence d'une solution aqueuse d'un composé d'un métal de transition, notamment le nickel, le palladium ou le fer, et d'une phosphine sulfonée.

30 Ce dernier procédé permet une bonne hydrocyanation, des pentène-nitriles notamment, et une séparation aisée de la solution catalytique par simple décantation.

Les résultats obtenus lors de la réaction d'hydrocyanation sont relativement bons avec les différents substrats et notamment avec les oléfines fonctionnalisées comme les pentène-nitriles. Il s'avère cependant que le pourcentage de composé  
35 dinitrile linéaire formé par rapport à l'ensemble des isomères obtenus ne dépasse généralement pas 65 % à 70 %.

En outre, on constate que le catalyseur se désactive rapidement.

La présente invention se propose de pallier ces inconvénients, en particulier d'améliorer le taux de linéarité des produits formés et/ou d'augmenter la durée de vie du catalyseur.

5 Elle consiste en un procédé d'hydrocyanation d'un nitrile aliphatique à insaturation éthylénique, par réaction avec le cyanure d'hydrogène, en présence d'une solution aqueuse d'un catalyseur comprenant un composé d'un métal de transition et une phosphine sulfonée, caractérisé en ce que ladite solution contient également un cocatalyseur consistant en au moins un acide de Lewis.

10 Les nitriles à insaturation éthylénique plus particulièrement mis en oeuvre dans le présent procédé sont les pentène-nitriles linéaires comme le pentène-3 nitrile, le pentène-4 nitrile et leurs mélanges.

Ces pentène-nitriles peuvent contenir des quantités, généralement minoritaires, d'autres composés, comme le méthyl-2 butène-3 nitrile, le méthyl-2  
15 butène-2 nitrile, le pentène-2 nitrile, le valéronitrile, l'adiponitrile, le méthyl-2 glutaronitrile, l'éthyl-2 succinonitrile ou le butadiène, provenant de la réaction antérieure d'hydrocyanation du butadiène et/ou de l'isomérisation du méthyl-2 butène-3 nitrile en pentène-nitriles.

20 On utilise de préférence comme composés des métaux de transition des composés du nickel, du palladium et du fer. On utilise des composés solubles dans l'eau ou capables de passer en solution dans les conditions de la réaction. Le reste lié au métal n'est pas critique, dès l'instant qu'il satisfait à ces conditions.

Parmi les composés précités, les composés les plus préférés sont ceux du  
25 nickel, on peut citer à titre d'exemples non limitatifs :

- les composés dans lesquels le nickel est au degré d'oxydation zéro comme le tétracyanonickelate de potassium  $K_4(NiCN_4)$ , le bis (acrylonitrile) nickel zéro, le bis (cyclooctadiène-1,5)<sub>2</sub> nickel et les dérivés contenant des ligands du groupe Va comme le tétrakis (triphenyl-phosphine) nickel zéro (dans ce dernier cas le composé peut être  
30 dissous dans un solvant non miscible à l'eau comme le toluène, puis une solution aqueuse de phosphine sulfonée extrait une partie du nickel en développant une coloration rouge dans la solution aqueuse qui décante);

- les composés du nickel comme les carboxylates (notamment l'acétate), carbonate, bicarbonate, borate, bromure, chlorure, citrate, thiocyanate, cyanure,  
35 formiate, hydroxyde, hydrophosphite, phosphite, phosphate et dérivés, iodure, nitrate, sulfate, sulfite, aryl- et alkyl-sulfonates.

Il n'est pas nécessaire que le composé du nickel soit lui même soluble dans l'eau. Par exemple, le cyanure de nickel peu soluble dans l'eau se dissout très bien dans une solution aqueuse de phosphine.

Quand le composé du nickel utilisé correspond à un état d'oxydation du nickel supérieur à 0, on ajoute au milieu réactionnel un réducteur du nickel réagissant préférentiellement avec le nickel dans les conditions de la réaction. Ce réducteur peut être organique ou minéral. On peut citer comme exemples non limitatifs le  $\text{BH}_4\text{Na}$ , la poudre de Zn, le magnésium, le  $\text{BH}_4\text{K}$  et les borohydrures de préférence solubles dans l'eau.

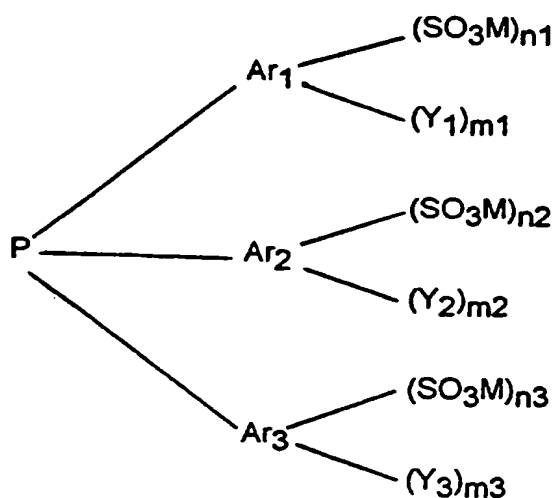
Ce réducteur est ajouté en quantité telle que le nombre d'équivalents d'oxydo-réduction est compris entre 1 et 10. Des valeurs inférieures à 1 et supérieures à 10 ne sont toutefois pas exclues.

Lorsque le composé du nickel utilisé correspond à l'état d'oxydation 0 du nickel, on peut également ajouter un réducteur du type de ceux précités, mais cet ajout n'est pas impératif.

Lorsqu'on utilise un composé du fer, les mêmes réducteurs conviennent.

Dans le cas du palladium, les réducteurs peuvent être, en outre, des éléments du milieu réactionnel (phosphine, solvant, oléfine).

Les phosphines sulfonées mises en oeuvre dans le présent procédé sont plus particulièrement les phosphines sulfonées de formule générale (I) :



dans laquelle :

\*  $Ar_1$ ,  $Ar_2$  et  $Ar_3$ , identiques ou différents, représentent des groupements aryles

\*  $Y_1$ ,  $Y_2$  et  $Y_3$ , identiques ou différents, représentent

- . un radical alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone,
- . un radical alcoxy ayant 1 à 4 atomes de carbone,
- . un atome d'halogène,
- . un radical CN,
- . un radical  $NO_2$

. un radical OH,

. un radical  $NR_1R_2$ , dans la formule duquel  $R_1$  et  $R_2$ , identiques ou différents, représentent un radical alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone,

\* M est un reste cationique minéral ou organique choisi, de manière à ce que le composé de formule (I) soit soluble dans l'eau, dans le groupe comprenant :

.  $H^+$ ,

. les cations dérivés des métaux alcalins ou alcalino-terreux,

.  $N(R_3R_4R_5R_6)^+$  avec  $R_3, R_4, R_5$  et  $R_6$ , identiques ou différents, représentant un radical alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone ou un atome d'hydrogène,

. les autres cations dérivés des métaux dont les sels de l'acide benzènesulfonique sont solubles dans l'eau,

\*  $m_1$ ,  $m_2$  et  $m_3$  sont des nombres entiers, identiques ou différents, de 0 à 5,

\*  $n_1$ ,  $n_2$  et  $n_3$  sont des nombres entiers, identiques ou différents, de 0 à 3, l'un d'entre eux au moins étant égal ou supérieur à 1.

Comme exemples de métaux dont les sels de l'acide benzènesulfonique sont solubles dans l'eau, on peut citer le plomb, le zinc et l'étain.

Par l'expression soluble dans l'eau, on entend dans le présent texte un composé soluble à au moins 0,01 g par litre d'eau.

Parmi les phosphines de formule (I), on préfère celles pour lesquelles :

-  $Ar_1$ ,  $Ar_2$  et  $Ar_3$  sont des groupements phényle,

-  $Y_1$ ,  $Y_2$  et  $Y_3$  représentent des groupements choisis parmi

- . les radicaux alkyle ayant de 1 à 2 atomes de carbone,
- . les radicaux alkoxy ayant de 1 à 2 atomes de C -  $C_1$ ,

- M représente un cation choisi parmi le groupe comprenant

- .  $H^+$
- . les cations dérivés de Na, K, Ca, Ba
- .  $NH_4^+$

5

- . les cations tétraméthylammonium, tétraéthylammonium, tétrapropylammonium, tétrabutylammonium

-  $m_1$ ,  $m_2$  et  $m_3$  sont des nombres entiers de 0 à 3

-  $n_1$ ,  $n_2$  et  $n_3$  sont des nombres entiers de 0 à 3, l'un au moins étant également supérieur à 1.

10

Parmi ces phosphines, les plus particulièrement préférées sont les sels de sodium, de potassium, de calcium, de baryum, d'ammonium, de tétraméthylammonium et de tétraéthylammonium, des mono(sulfophényl) diphenyl-phosphine, di(sulfophényl) phényl-phosphine et tri(sulfophényl)-phosphine dans les formules desquelles les groupements  $SO_3$  sont de préférence en position méta.

15

On peut citer comme autres exemples de phosphines de formule (I) pouvant être utilisées selon le procédé de l'invention, les sels alcalins ou alcalino-terreux, les sels d'ammonium, les sels d'ammonium quaternaire des (sulfo-3 méthyl-4 phényl) di (méthyl-4 phényl)-phosphine ; (sulfo-3 méthoxy-4 phényl) di(méthoxy-4 phényl)-phosphine ; (sulfo-3 chloro-4 phényl) di(chloro-4 phényl)-phosphine ; di(sulfo-3 phényl) phényl-phosphine ; di(sulfo-4 phényl) phényl-phosphine ; di(sulfo-3 méthyl-4 phényl) (méthyl-4 phényl)-phosphine ; di(sulfo-3 méthoxy-4 phényl) (méthoxy-4 phényl) phosphine ; di(sulfo-3 chloro-4 phényl) (chloro-4 phényl) phosphine ; tri(sulfo-3 phényl)-phosphine ; tri(sulfo-4 phényl)-phosphine ; (tri(sulfo-3 méthyl-4 phényl)-phosphine ; tri(sulfo-3, méthoxy-4 phényl)-phosphine ; tri(sulfo-3 chloro-4 phényl)-phosphine ; (sulfo-2 méthyl-4 phényl) (sulfo-3, méthyl-4 phényl) (disulfo-3,5 méthyl-4 phényl)-phosphine ; (sulfo-3 phényl) (sulfo-3 chloro-4 phényl) (disulfo-3,5 chloro-4 phényl)-phosphine.

20

25

On peut bien évidemment utiliser un mélange de ces phosphines. En particulier, on peut utiliser un mélange de phosphines mono-, di- et tri-métasulfonées.

30

Les phosphines sulfonées utilisées dans le procédé selon la présente invention peuvent être préparées en appliquant les procédés connus. Ainsi, conformément à l'enseignement de H. SCHINDLBAUER, Monatsch. Chem. 96, pages 2051-2057 (1965), on peut préparer le sel de sodium de la (p-sulfophényl)diphényl phosphine en faisant réagir, en présence de sodium ou de potassium,

35

du p-chlorobenzène-sulfonate de sodium avec la diphenylchlorophosphine. Selon la méthode décrite dans J. Chem. Soc., pages 276-288 (1958) et dans le brevet anglais n° 1 066 261, on peut préparer des phénylphosphines de formule (I) en faisant appel à

la réaction de sulfonation de noyaux aromatiques à l'aide d'oléum, puis en procédant à la neutralisation des groupes sulfoniques formés au moyen d'un dérivé basique approprié d'un des métaux que représente M dans la formule (I). La phosphine sulfonée brute obtenue peut contenir en mélange l'oxyde de phosphine sulfonée correspondant, dont la présence n'est cependant pas gênante pour exécuter le procédé d'hydrocyanation selon la présente invention.

La réaction d'hydrocyanation est généralement réalisée à une température de 10°C à 150°C et de préférence de 30°C à 120°C.

La quantité de composé du nickel utilisée est choisie de telle sorte qu'il y ait par litre de solution réactionnelle entre  $10^{-4}$  et 1, et de préférence entre 0,005 et 0,5 mole de nickel.

La quantité de phosphine de formule (I) utilisée pour préparer la solution réactionnelle est choisie de telle sorte que le nombre de moles de ce composé rapporté à 1 mole de métal élémentaire soit de 0,5 à 2000 et de préférence de 2 à 300.

L'acide de Lewis utilisé comme cocatalyseur permet d'améliorer la linéarité des dinitriles obtenus, c'est-à-dire le pourcentage de dinitrile linéaire par rapport à la totalité des dinitriles formés, et/ou d'augmenter la durée de vie du catalyseur.

Par acide de Lewis, on entend dans le présent texte, selon la définition usuelle, des composés accepteurs de doublets électroniques.

On peut mettre en oeuvre notamment les acides de Lewis cités dans l'ouvrage édité par G.A. OLAH "Friedel-Crafts and related Reactions", tome I, pages 191 à 197 (1963).

Les acides de Lewis qui peuvent être mis en oeuvre comme cocatalyseurs dans le présent procédé sont choisis parmi les composés des éléments des groupes Ib, IIb, IIIa, IIIb, IVa, IVb, Va, Vb, VIb, VIIb et VIII de la Classification périodique des éléments, dans la mesure où lesdits composés sont au moins partiellement solubles et stables dans l'eau ou plus généralement dans la phase aqueuse du mélange réactionnel. Ces composés sont le plus souvent, mais de manière non limitative, des sels, notamment des halogénures, de préférence chlorures et bromures, des sulfates, des nitrates, des sulfonates, notamment des trifluorométhanesulfonates, des carboxylates, des acétylacétonates, des tétrafluoroborates et des phosphates.

A titre d'exemples non limitatifs de tels acides de Lewis, on peut citer le chlorure de zinc, le bromure de zinc, l'iodure de zinc, le trifluorométhanesulfonate de zinc, l'acétate de zinc, le nitrate de zinc, le tétrafluoroborate de zinc, le chlorure de manganèse, le bromure de manganèse, le chlorure de nickel, le bromure de nickel, le



cyanure de nickel, l'acétylacétonate de nickel, le chlorure de cadmium, le bromure de cadmium, le chlorure stanneux, le bromure stanneux, le sulfate stanneux, le tartrate stanneux, les chlorures, bromures, sulfates, nitrates, carboxylates ou trifluorométhanesulfonates des éléments des terres rares comme le lanthane, le cérium, le praséodyme, le néodyme, le samarium, l'euporium, le gadolinium, le terbium, le dysprosium, l'holmium, l'erbium, le thulium, l'ytterbium et le lutétium, le chlorure de cobalt, le chlorure ferreux, le chlorure d'yttrium.

On peut bien entendu mettre en oeuvre des mélanges de plusieurs acides de Lewis.

Il est également intéressant le cas échéant de stabiliser l'acide de Lewis en solution aqueuse par l'adjonction d'un chlorure de métal alcalin comme le chlorure de lithium ou le chlorure de sodium notamment. Le rapport molaire chlorure de lithium ou de sodium/acide de Lewis varie de manière très large, par exemple de 0 à 100, le rapport particulier pouvant être ajusté selon la stabilité dans l'eau de l'acide de Lewis.

Parmi les acides de Lewis, on préfère tout particulièrement le chlorure de zinc, le bromure de zinc, le sulfate de zinc, le tétrafluoroborate de zinc, le chlorure stanneux, le bromure stanneux, le chlorure stanneux stabilisé par le chlorure de lithium, le chlorure stanneux stabilisé par le chlorure de sodium, les mélanges chlorure de zinc/chlorure stanneux, le chlorure de nickel, le bromure de nickel, l'acétylacétonate de nickel.

Le cocatalyseur acide de Lewis mis en oeuvre représente généralement de 0,01 à 50 moles par mole de composé de métal de transition, plus particulièrement de composé du nickel, et de préférence de 1 à 10 mole par mole.

La solution catalytique utilisée pour l'hydrocyanation selon l'invention peut être préparée avant son introduction dans la zone de réaction, par exemple par addition à la solution aqueuse de la phosphine de formule (I), de la quantité appropriée de composé du métal de transition choisi, de l'acide de Lewis et éventuellement du réducteur. Il est également possible de préparer la solution catalytique "in situ" par simple mélange de ces divers constituants.

Bien que la réaction soit conduite généralement sans tiers-solvant, il peut être avantageux de rajouter un solvant organique inerte, non miscible à l'eau, qui pourra être celui de l'extraction ultérieure.

A titre d'exemples de tels solvants, on peut citer les hydrocarbures aromatiques, aliphatiques ou cycloaliphatiques qui maintiennent à l'état biphasique le milieu réactionnel.

Ainsi dès la fin de la réaction, il est très aisé de séparer, d'une part, une phase aqueuse contenant la phosphine sulfonée de formule (I), le composé de métal de transition et l'acide de Lewis et d'autre part, une phase organique constituée des réactifs engagés dans la réaction des produits de la réaction et le cas échéant du solvant organique non miscible à l'eau.

Parmi les solvants organiques susceptibles d'être utilisés dans le procédé d'hydrocyanation, on peut citer le benzène, le toluène, les xylènes, l'hexane, le cyclohexane.

Le procédé de l'invention peut être mis en oeuvre de manière continue ou discontinue.

Le cyanure d'hydrogène mis en oeuvre peut être préparé à partir des cyanures métalliques, notamment le cyanure de sodium, ou des cyanhydrines.

Le cyanure d'hydrogène est introduit dans le réacteur sous forme gazeuse ou sous forme liquide. Il peut également être préalablement dissous dans un solvant organique.

Dans le cadre d'une mise en oeuvre discontinue, on peut en pratique charger dans un réacteur, préalablement purgé à l'aide d'un gaz inerte (tel qu'azote, argon), soit une solution aqueuse contenant la totalité ou une partie des divers constituants tels que la phosphine sulfonée, le composé de métal de transition, les éventuels réducteur et solvant, l'acide de Lewis, soit séparément lesdits constituants. Généralement le réacteur est alors porté à la température choisie, puis le pentène-nitrile est introduit. Le cyanure d'hydrogène est alors lui-même introduit, de préférence de manière continue et régulière.

Lorsque la réaction (dont on peut suivre l'évolution par dosage de prélèvements) est terminée, le mélange réactionnel est soutiré après refroidissement et les produits de la réaction sont isolés par décantation, éventuellement suivie d'une extraction de la couche aqueuse à l'aide d'un solvant approprié, tel que par exemple les solvants non miscibles à l'eau cités précédemment.

La solution catalytique aqueuse peut alors être recyclée dans une nouvelle réaction d'hydrocyanation.

Dans le cadre d'une mise en oeuvre du procédé en continu, seule la phase organique peut être soutirée, tandis que la phase catalytique aqueuse demeure dans le réacteur.

Les exemples qui suivent illustrent l'invention.

### **EXEMPLE 1**

#### **1) Préparation de la solution catalytique Ni/TPPTS.**

- 5 Dans un ballon en verre de 1 litre, muni d'un barreau aimanté et d'un réfrigérant ascendant, on charge 500 cm<sup>3</sup> d'une solution de 300 mmol de sel de sodium de triphénylphosphine trisulfonée (TPPTS) dans l'eau; on dégaze cette solution. On introduit ensuite, sous agitation et sous courant d'argon, 20 g (73 mmol) de Ni(cyclooctadiène)<sub>2</sub>, puis 350 cm<sup>3</sup> d'ortho-xylène préalablement dégazé.
- 10 On chauffe à 45°C pendant 15 h. Après refroidissement, le système biphasique est décanté et la phase aqueuse fortement colorée en rouge est prélevée.

#### **2) Hydrocyanation du pentène-3 nitrile.**

- 15 Dans un réacteur en verre de 150cm<sup>3</sup>, agité à l'aide d'une turbine, on charge 34,8 cm<sup>3</sup> d'une solution aqueuse de catalyseur Ni/TPPTS, contenant 5 mmol de Ni et 20 mmol de TPPTS. On chauffe sous agitation à 60°C, puis en maintenant cette température on injecte successivement :

- 3,2 cm<sup>3</sup> d'une solution aqueuse contenant 20 mmol de chlorure de Zn
- 8 g (105 mmol) de pentène-3 nitrile (3PN).

- 20 On injecte ensuite du cyanure d'hydrogène à raison de 1,8 g/h (67mmol/h) pendant 2 h.

- En fin d'essai, on refroidit le mélange réactionnel obtenu, on neutralise à l'aide d'une solution concentrée de soude l'éventuel excès de cyanure d'hydrogène injecté et on dose les différents constituants par chromatographie en phase gazeuse (CPG).
- 25

On obtient les résultats suivants :

- |    |  |      |
|----|--|------|
| 30 | - taux de transformation (TT) du 3PN                                 | 89 % |
|    | - rendement (RT) en adiponitrile (ADN) par rapport au 3PN transformé | 66 % |
|    | - RT en méthyl-2 glutaronitrile (MGN) par rapport au 3PN transformé  | 26 % |
| 35 | - RT en éthyl-2 succinonitrile (ESN) par rapport au 3PN transformé   | 5 %  |
|    | - RT en valéronitrile (VN) par rapport au 3PN transformé             | 3 %  |
|    | - linéarité(*)   | 68 % |

- activité du catalyseur (\*\*) 20
- productivité en ADN (rapportée au volume de la phase aqueuse) 90 g/h.l

- 5 (\*) ADN formé/ADN + MGN + ESN formés  
 (\*\*) nombre de moles de 3PN transformé par mole de Ni engagé

### EXEMPLES 2 à 5 et essai comparatif 1

- 10 On répète l'exemple 1, avec les charges et les conditions opératoires suivantes:

- Ni : 5 mmol
- TPPTS : 20 mmol
- 15 -  $\text{ZnCl}_2$  : voir tableau 1
- eau : qsp 38 ml
- 3PN : 320 mmol
- débit d'injection de HCN : 67 mmol/h
- 20 - température : 65°C

Le tableau 1 rassemble les résultats obtenus ( RT en DN = rendement en ADN+MGN+ESN par rapport au 3PN transformé).

Essai	$\text{ZnCl}_2$ (en mmol)	Activité du catalyseur	RT % en DN	Linéarité
Exemple 2	1	5	88	73
Exemple 3	5	14	97	74
Exemple 4	20	30	97	63
Exemple 5	40	30	97	57
Essai comparatif	0	3	76	62

Tableau 1

**EXEMPLE 6**

On répète l'exemple 1, avec les charges et les conditions opératoires suivantes:

5

- Ni :	10 mmol
- TPPTS :	20 mmol
- $\text{ZnCl}_2$ :	20 mmol
- eau :	qsp 38 ml
- 3PN :	320 mmol

10

- débit d'injection de HCN :	67 mmol/h
- température :	65°C

15

On obtient les résultats suivants :

- RT en DN :	98 %
- activité du catalyseur :	15
- linéarité :	71 %

20

**EXEMPLES 7 et 8**

On répète l'exemple 1, avec les charges et les conditions opératoires suivantes:

25

- Ni :	5 mmol
- TPPTS :	voir tableau 2
- $\text{ZnCl}_2$ :	20 mmol
- eau :	qsp 38 ml
- 3PN :	320 mmol

30

- débit d'injection de HCN :	67 mmol/h
- température :	65°C

35

Le tableau 2 rassemble les résultats obtenus.

Exemple	TPPTS (en mmol)	Activité du catalyseur	RT % en DN	Linéarité
Exemple 7	6	6	98	60
Exemple 8	32	17	98	73

Tableau 2**5** EXEMPLES 9 et 10

On répète l'exemple 1, avec les charges et les conditions opératoires suivantes:

10	- Ni :	5 mmol
	- TPPTS :	20 mmol
	- ZnCl <sub>2</sub> :	20 mmol
	- eau :	qsp 38 ml
	- 3PN :	320 mmol
15	- débit d'injection de HCN :	voir tableau 3
	- température :	voir tableau 3

20 Le tableau 3 rassemble les résultats obtenus (l'exemple 4 a été également reporté dans le tableau).

Exemples	Température	Débit d'injection de HCN	Activité du catalyseur	RT % en DN	Linéarité
Exemple 9	45°C	17 mmol/h	35	99	68
Exemple 4	65°C	67 mmol/h	30	97	63
Exemple 10	85°C	135 mmol/h	10	99	63

Tableau 3

**EXEMPLES 11 à 23**

On répète l'exemple 1, avec les charges et les conditions opératoires suivantes:

5

- Ni : 5 mmol
- TPPTS : 20 mmol
- Acide de Lewis (nature indiquée dans tableau 4) : 20 mmol
- eau : qsp 35 ml
- 3PN : 200 mmol

10

- débit d'injection de HCN : 67 mmol/h
- température : 65°C
- durée : 1 h

15

Le tableau 4 rassemble les résultats obtenus.

**EXEMPLES 24 à 49**

20

On répète l'exemple 1, avec les charges et les conditions opératoires suivantes:

- Ni : 5 mmol
- TPPTS : 20 mmol
- Acide de Lewis (nature indiquée dans tableau 5) : 20 mmol
- eau : qsp 35 ml
- 3PN : 200 mmol

25

- débit d'injection de HCN : 67 mmol/h
- température : 65°C
- durée : 1 h

30

Le tableau 5 rassemble les résultats obtenus.

35

Exemple	Acide de Lewis	Activité du catalyseur	Linéarité
Exemple 11	MnBr <sub>2</sub>	8	64
Exemple 12	MnCl <sub>2</sub>	8	66
Exemple 13	FeCl <sub>2</sub>	6	68
Exemple 14	CoCl <sub>2</sub> /ZnCl <sub>2</sub> (*)	19	72
Exemple 15	ZnBr <sub>2</sub>	25	68
Exemple 16	ZnI <sub>2</sub>	23	66
Exemple 17	YCl <sub>3</sub>	8	75
Exemple 18	CdBr <sub>2</sub>	20	69
Exemple 19	SnBr <sub>2</sub>	10	88
Exemple 20	SnCl <sub>2</sub>	12	88
Exemple 21	SnCl <sub>2</sub> /LiCl(**)	15	87
Exemple 22	SnCl <sub>2</sub> /ZnCl <sub>2</sub> (*)	15	83
Exemple 23	CeBr <sub>3</sub>	6	64

Tableau 4

- 5 (\*) mélange équimoléculaire de 2 acides de Lewis  
(\*\*) addition supplémentaire de 200 mmol de LiCl



Exemple	Acide de Lewis	Activité du catalyseur	Linéarité
Exemple 24	$\text{CoCl}_2$	3	84
Exemple 25	$\text{CdCl}_2$	5	72
Exemple 26	$\text{SnSO}_4$	5	89
Exemple 27	tartrate de Sn	4	87
Exemple 28	$\text{LaCl}_3$	3	70
Exemple 29	$\text{CeCl}_3$	3	73
Exemple 30	$\text{PrCl}_3$	4	73
Exemple 31	$\text{NdCl}_3$	4	75
Exemple 32	$\text{SmCl}_3$	3	77
Exemple 33	$\text{EuCl}_3$	5	87
Exemple 34	$\text{GdCl}_3$	3	78
Exemple 35	$\text{DyCl}_3$	4	78
Exemple 36	$\text{HoCl}_3$	3	81
Exemple 37	$\text{ErCl}_3$	3	80
Exemple 38	$\text{TmCl}_3$	6	77
Exemple 39	$\text{YbCl}_3$	4	81
Exemple 40	$\text{LuCl}_3$	4	81

Tableau 5 (début)

Exemple	Acide de Lewis	Activité du catalyseur	Linéarité
Exemple 41	NiBr <sub>2</sub>	2,2	83
Exemple 42	Ni(acac) <sub>2</sub> (*)	3,2	77
Exemple 43	Mg(OTf) <sub>2</sub> (**)	3,3	71
Exemple 44	Zn(OTf) <sub>2</sub> (**)	14	57
Exemple 45	Sn(CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3	87
Exemple 46	NiCl <sub>2</sub>	2	91
Exemple 47	La(CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	2	77
Exemple 48	ZnSO <sub>4</sub>	7	77
Exemple 49	Zn(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	11	77

Tableau 5 (fin)

5

(\*) acac = acétylacétonate

(\*\*) OTf = trifluorométhanesulfonate

REVENDICATIONS

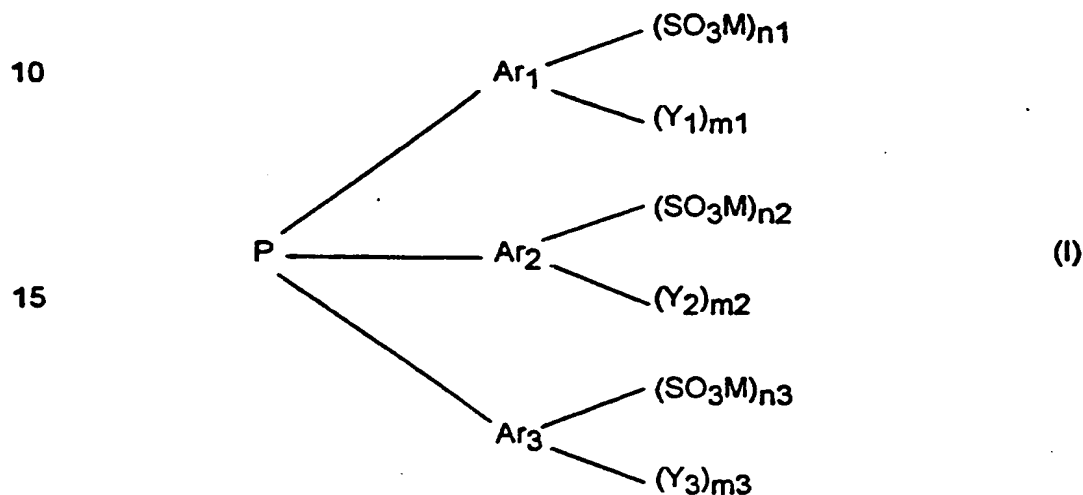
- 1) Procédé d'hydrocyanation d'un nitrile aliphatique à insaturation éthylénique, par réaction avec le cyanure d'hydrogène, en présence d'une solution aqueuse d'un catalyseur comprenant un composé d'un métal de transition et une phosphine sulfonée, caractérisé en ce que ladite solution contient également un cocatalyseur consistant en au moins un acide de Lewis.
- 2) Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le nitrile à insaturation éthylénique est choisi parmi les pentène-nitriles linéaires comme le pentène-3 nitrile, le pentène-4 nitrile et leurs mélanges.
- 3) Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que l'on utilise comme composés des métaux de transition des composés du nickel, du palladium et du fer, solubles dans l'eau ou capables de passer en solution dans les conditions de la réaction, et de préférence les composés du nickel.
- 4) Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que le composé du nickel utilisé est un composé de nickel zéro.
- 5) Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que le composé du nickel utilisé est un composé de nickel à un degré d'oxydation supérieur à zéro.
- 6) Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que l'on ajoute au milieu réactionnel un réducteur du nickel, organique ou minéral, réagissant préférentiellement avec le nickel dans les conditions réactionnelles.
- 7) Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que le réducteur est ajouté en quantité telle que le nombre d'équivalents d'oxydo-réduction est compris entre 1 et 10.
- 8) Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que la quantité de composé du nickel utilisée est choisie de telle sorte qu'il y ait par litre de solution réactionnelle entre  $10^{-4}$  et 1, et de préférence entre 0,005 et 0,5 mole de nickel.

- 5 9) Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que l'acide de Lewis utilisé comme cocatalyseur est choisi parmi les composés des éléments des groupes Ib, IIb, IIIa, IIIb, IVa, IVb, Va, Vb, VIb, VIIb et VIII de la Classification périodique des éléments, dans la mesure où lesdits composés sont au moins partiellement solubles et stables dans l'eau ou plus généralement dans la phase aqueuse du mélange réactionnel.
- 10 10) Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que les composés sont des sels, tels que des halogénures, de préférence chlorures et bromures, des sulfates, des nitrates, des sulfonates, notamment des trifluorométhanesulfonates, des carboxylates, des acétylacétonates, des tétrafluoroborates et des phosphates.
- 15 11) Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que l'acide de Lewis est choisi parmi le chlorure de zinc, le bromure de zinc, l'iodure de zinc, le trifluorométhanesulfonate de zinc, l'acétate de zinc, le nitrate de zinc, le tétrafluoroborate de zinc, le chlorure de manganèse, le bromure de manganèse, le chlorure de nickel, le bromure de nickel, le cyanure de nickel, l'acétylacétonate de nickel, le chlorure de cadmium, le bromure de cadmium, le chlorure stanneux, le bromure stanneux, le sulfate stanneux, le tartrate stanneux, les chlorures, 20 bromures, sulfates, nitrates, carboxylates ou trifluorométhanesulfonates des éléments des terres rares comme le lanthane, le cérium, le praséodyme, le néodyme, le samarium, l'euporium, le gadolinium, le terbium, le dysprosium, l'holmium, l'erbium, le thulium, l'ytterbium et le lutétium, le chlorure de cobalt, le chlorure ferreux, le chlorure d'yttrium et les mélanges de plusieurs de ces 25 composés.
- 30 12) Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que l'acide de Lewis est stabilisé en solution aqueuse par l'adjonction d'un chlorure de métal alcalin comme le chlorure de lithium ou le chlorure de sodium.
- 35 13) Procédé selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que le rapport molaire chlorure de lithium ou de sodium/acide de Lewis varie de 0 à 100, le rapport particulier pouvant être ajusté selon la stabilité dans l'eau de l'acide de Lewis.

- 14) Procédé selon l'une des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que le cocatalyseur acide de Lewis mis en oeuvre représente de 0,01 à 50 moles par mole de composé de métal de transition, plus particulièrement de composé du nickel, et de préférence de 1 à 10 moles par mole.

5

- 15) Procédé selon l'une des revendications 1 à 14, caractérisé en ce que les phosphines sulfonées mises en oeuvre sont choisies parmi les phosphines sulfonées de formule générale (I) :



dans laquelle :

\*  $\text{Ar}_1$ ,  $\text{Ar}_2$  et  $\text{Ar}_3$ , identiques ou différents, représentent des groupements aryles

\*  $\text{Y}_1$ ,  $\text{Y}_2$  et  $\text{Y}_3$ , identiques ou différents, représentent

- . un radical alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone,
- . un radical alcoxy ayant 1 à 4 atomes de carbone,
- . un atome d'halogène,
- . un radical CN,
- . un radical  $\text{NO}_2$
- . un radical OH,

. un radical  $\text{NR}_1\text{R}_2$ , dans la formule duquel  $\text{R}_1$  et  $\text{R}_2$ , identiques ou différents, représentent un radical alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone,

\* M est un reste cationique minéral ou organique choisi, de manière à ce que le composé de formule (I) soit soluble dans l'eau, dans le groupe comprenant :

- .  $\text{H}^+$ ,

- . les cations dérivés des métaux alcalins ou alcalino-terreux,
  - .  $N(R_3R_4R_5R_6)^+$  avec  $R_3, R_4, R_5$  et  $R_6$ , identiques ou différents, représentant un radical alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone ou un atome d'hydrogène,
  - 5 . les autres cations dérivés des métaux dont les sels de l'acide benzènesulfonique ont solubles dans l'eau,
- \*  $m_1, m_2$  et  $m_3$  sont des nombres entiers, identiques ou différents, de 0 à 5,
- \*  $n_1, n_2$  et  $n_3$  sont des nombres entiers, identiques ou différents, de 0 à 3, l'un d'entre eux au moins étant égal ou supérieur à 1.

10

16) Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que les phosphines sulfonées utilisées sont choisies parmi les phosphines sulfonées de formule (I), dans laquelle :

15

- $Ar_1, Ar_2$  et  $Ar_3$  sont des groupements phényle,
- $Y_1, Y_2$  et  $Y_3$  représentent des groupements choisis parmi
  - . les radicaux alkyle ayant de 1 à 2 atomes de carbone,
  - . les radicaux alkoxy ayant de 1 à 2 atomes de C -  $C_1$ ,
- M représente un cation choisi parmi le groupe comprenant
  - .  $H^+$
  - 20 . les cations dérivés de Na, K, Ca, Ba
  - .  $NH_4^+$
  - . les cations tétraméthylammonium, tétraéthylammonium, tétrapropylammonium, tétrabutylammonium
- $m_1, m_2$  et  $m_3$  sont des nombres entiers de 0 à 3
- 25 -  $n_1, n_2$  et  $n_3$  sont des nombres entiers de 0 à 3, l'un au moins étant également supérieur à 1.

30

17) Procédé selon l'une des revendications 1 à 16, caractérisé en ce que les phosphines sulfonées utilisées sont choisies parmi les sels de sodium, de potassium, de calcium, de baryum, d'ammonium, de tétraméthylammonium et de tétraéthylammonium, des mono(sulfophényl) diphenyl-phosphine, di(sulfophényl) phényl-phosphine et tri(sulfophényl)-phosphine dans les formules desquelles les groupements  $SO_3$  sont de préférence en position méta.

- 18) Procédé selon l'une des revendications 1 à 17, caractérisé en ce que la quantité de phosphine sulfonée utilisée est choisie de telle sorte que le nombre de moles de ce composé rapporté à 1 mole de métal de transition soit de 0,5 à 2000 et de préférence de 2 à 300.

5

- 19) Procédé selon l'une des revendications 1 à 18, caractérisé en ce que la réaction d'hydrocyanation est réalisée à une température de 10°C à 150°C et de préférence de 30°C à 120°C.

10

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 95/00546

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 6 C07C253/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	FR,A,2 338 253 (RHONE-POULENC CHIMIE) 12 August 1977 cited in the application see page 1, line 39 - page 5, line 7 ---	1-19
Y	US,A,3 496 217 (W.CH. DRINKARD) 17 February 1970 cited in the application see column 1, line 72 - column 2, line 37 see column 4, line 7 - line 38 ---	1-19
A	US,A,4 705 881 (M. RAPOPORT) 10 November 1987 see column 1, line 37 - line 61 -----	1-19

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 December 1995

Date of mailing of the international search report

- 4. 01. 96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Pauwels, G



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 95/00546

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR-A-2338253	12-08-77	BE-A- 850301	12-07-77
		CA-A- 1082736	29-07-80
		DE-A- 2700904	14-07-77
		GB-A- 1542824	28-03-79
		JP-C- 1170710	17-10-83
		JP-A- 52116418	29-09-77
		JP-B- 57061270	23-12-82
		NL-A- 7700262	15-07-77
		US-A- 4087452	02-05-78
-----			
US-A-3496217	17-02-70	NONE	
-----			
US-A-4705881	10-11-87	CA-A- 1297499	17-03-92
		DE-A- 3773129	24-10-91
		EP-A, B 0268448	25-05-88
		JP-A- 63135363	07-06-88
		KR-B- 9506896	26-06-95
-----			

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De Internationale No  
PO/FR 95/00546

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 6 C07C253/10

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
CIB 6 C07C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	FR,A,2 338 253 (RHONE-POULENC CHIMIE) 12 Août 1977 cité dans la demande voir page 1, ligne 39 - page 5, ligne 7 ---	1-19
Y	US,A,3 496 217 (W.CH. DRINKARD) 17 Février 1970 cité dans la demande voir colonne 1, ligne 72 - colonne 2, ligne 37 voir colonne 4, ligne 7 - ligne 38 ---	1-19
A	US,A,4 705 881 (M. RAPOPORT) 10 Novembre 1987 voir colonne 1, ligne 37 - ligne 61 -----	1-19

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cite pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

\*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cite pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

\*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

\*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

\*Z\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

20 Décembre 1995

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

4. 01. 96

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (- 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (- 31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Pauwels, G

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs à la recherche de familles de brevets

Donnée internationale No

PCT/FR 95/00546

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR-A-2338253	12-08-77	BE-A- 850301	12-07-77
		CA-A- 1082736	29-07-80
		DE-A- 2700904	14-07-77
		GB-A- 1542824	28-03-79
		JP-C- 1170710	17-10-83
		JP-A- 52116418	29-09-77
		JP-B- 57061270	23-12-82
		NL-A- 7700262	15-07-77
		US-A- 4087452	02-05-78
-----			
US-A-3496217	17-02-70	AUCUN	
-----			
US-A-4705881	10-11-87	CA-A- 1297499	17-03-92
		DE-A- 3773129	24-10-91
		EP-A,B 0268448	25-05-88
		JP-A- 63135363	07-06-88
		KR-B- 9506896	26-06-95
-----			

THIS PAGE BLANK (USPTO)